

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-036621  
(43)Date of publication of application : 22.03.1977

(51)Int.Cl. C07C 69/54  
C07C 67/48

(21)Application number : 50-111885 (71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD  
(22)Date of filing : 16.09.1975 (72)Inventor : IKEDA TADASHI  
YAMAMOTO YASUMASA  
TADA TOSHIO  
YOSHIZAWA KAIZAN  
INOUE MASAYOSHI  
OKADA KAZUYA

### (54) CONTINUOUS METHOD FOR PURIFYING METHYL METHACRYLATE

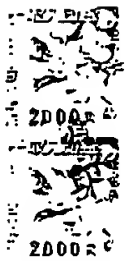
#### (57)Abstract:

PURPOSE: A method for continuous purification of methyl methacrylate (MMA) characterized in supplying water containing a polymerization inhibitor to the decanter which is equipped in the middle of the first rectification column and simultaneously separating easily the water phase which is recycled to other processes.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(4,000)

特許庁長官

特 許 願 (B)

昭和 50 年 9 月 16 日

1. 発明の名称

メタクリル酸メチルの連続精製法

2. 発明者

東京市佐田町北沢2丁目2-2  
松 田 正 (ほか5名)

3. 特許出願人

〒104 東京都中央区京橋2丁目8番地  
電話 (272) 4321 (大代表)  
(603) 三菱レイヨン株式会社  
取締役 金 澤 修 三

4. 代理人

〒104 東京都中央区京橋2丁目8番地  
三菱レイヨン株式会社内  
(6949) 加藤 吉 沢 敏 夫

5. 添付書類の目録

- |          |    |
|----------|----|
| (1) 明細書  | 1通 |
| (2) 図面   | 1通 |
| (3) 願書副本 | 1通 |
| (4) 委任状  | 1通 |



50 111885

明 細 書

1. 発明の名称

メタクリル酸メチルの連続精製法

2. 特許請求の範囲

粗メタクリル酸メチルの連続精製において、第一精留塔の塔頂より低沸点物を除去し、塔底の中間に設置した水相分離のための傾斜器へ重合防止剤を含む水を供給しつつ水相を分離し、分離した水相をメタクリル酸メチルの合成工程又はそこで得られた粗エステルから水を分離する工程もしくは粗エステルを水で洗淨する工程に循環し、塔底から得られる液を第二精留塔へ導いて塔頂より精製メタクリル酸メチルを取り出すことを特徴とするメタクリル酸メチルの連続精製法。

3. 発明の詳盡な説明

本発明は粗メタクリル酸メチルの連続精製法に関する。

アセトンシアンヒドリンから得られるメタク

リルアミドをエステル化して得られる粗メタクリル酸メチル中には各種の不純物が含有されており、これらを除去、精製して高純度のものにする必要がある。

不純物としては、水、メタノール、アセトン、メチルエーテル、メタクリル酸、α-オキシノ酸エステル、β-メトキシノ酸エステル等が含まれ、これらは低沸点物除去塔、高沸点物除去塔で各々除去され、高純度のメタクリル酸メチルが得られる。

このような連続精製法として例えば日本特許第215,258号に記載があるように、粗エステルを重合防止剤と共に第一精留塔に導き、塔頂からメチルエーテル、アセトン、酢酸メチル、メタノール等の低沸点物を留出せしめ、塔の中間部に設置した傾斜器(decanter)から水を除去し、塔底物を第二精留塔に導き重合防止剤を添加しながら蒸留を行って塔頂から精製メタクリル酸メチルを取り出し、塔底から高沸点物を取り出す方法が知られている。

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

① 特開昭 52-36621

③ 公開日 昭52.(1977) 3.22

② 特願昭 50-111885

② 出願日 昭50.(1975) 9.16

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

6742 43

⑤ 日本分類

16 B63 1.12

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>

C07C 69/54

C07C 67/48

(2)

特開昭52-36621

この方法の利点は粗エステル中に含まれる水分を極めて簡単な装置で除去できる点であるが一方、第一精留塔中間から生ずる水にはメタクリル酸メチル、メタノール等の有機物が含まれているため、メタクリル酸メチルを主成分とする有機相との分離が難しく、また取り出された水相に重合性を含むため、メタクリル酸メチル等の回収回収が困難で結局排棄されている。しかしこの水相中にはCODが10,000-20,000 ppmに相当する有機物が含有されるため、水質汚染の原因となり、そのまゝ排棄することは好ましくない。

本発明者は塔中間から生ずる水の傾斜管内での分離を良好にする方法及びそこで生じた水相の有効利用法につき鋭意検討の結果本発明を完成した。

即ち本発明は、粗メタクリル酸メチルの連続精製において、第一精留塔の塔頂より低沸点物を除去し、該塔の中間に設置した水相分離のための傾斜管へ重合防止剤を含む水を供給しつつ

ル化してメタクリル酸メチルを得るエステル化工程又はそこで得られた粗エステルから水を分離する工程もしくは粗エステルを水で洗浄する工程に循環して利用する。

次に本発明の方法を図面を説明する。

粗メタクリル酸メチルをライン1を通して第一精留塔と塔頂の中間に供給する。ここで用いる粗メタクリル酸メチルは水による洗浄によつてメタノールを出来るだけ少なくしておくのが好ましい。またメチルエステルを蒸留その他の方法で別もつて除去しておくのが好ましい。

第一精留塔上塔の塔頂からアセトン、メタノール、メタクリル酸メチルの共沸組成物が溜出し、全凝器14で冷却、凝縮され、一部を塔に還流し、残りは低沸点物として回収される。低沸点物を除去された粗メタクリル酸メチルに対する水の溶解度は大巾に低下するので水相が分離してくる。この水相の分離取出を塔中間に設けた傾斜管15で行う。

水相の分離を一層容易にするため及び分離し

特開昭52-36621(2)

水相を分離し、分離した水相をメタクリル酸メチルの合成工程又はそこで得られた粗エステルから水を分離する工程もしくは粗エステルを水で洗浄する工程へ循環し、塔底から得られる液を第二精留塔へ導いて塔頂より精製メタクリル酸メチルを取り出すことを特徴とするメタクリル酸メチルの連続精製法である。

本発明においては、第一精留塔中間に設けられた傾斜管15に重合防止剤を含有する水を供給するが、これによつて傾斜管内における水相分離が著しく容易となり、また傾斜管内での水相停留時間が著しく短縮され、このため水相中に含まれるメタクリル酸メチルの重合も防止することができる。傾斜管15に添加する水の量は蒸留塔から分離される水の0.2-5倍量の範囲が適当で添加水の量が少なすぎると水相分離効果、重合防止効果が充分でなく、多すぎると工程全体の水バランスがとりにくくなり、ここで得られた水相の有効利用が難しくなる。

得られた水相はメタクリルアミドをエステ

ル水相の停留時間を可及的に短くして重合を抑制するため、重合防止剤を溶解した水をライン2から傾斜管15の底部へ供給する。傾斜管15で分離された水相はフィン16から取り出される。この水相はそのまゝ又は他の成分と一緒にしてメタクリル酸メチルの合成工程(エステル化工程)へ原料水の一部として循環できる。或は当該エステル合成工程で得られる粗エステル中に含まれる水分を分離する工程の添加水として又は粗エステル中に含まれるメタノールを除去するための洗浄水の一部として有効に利用される。

一方メタクリル酸メチル及び高沸点物は第二精留塔下塔頂の塔底から取り出しポンプ17により第二精留塔頂の中間に供給され塔頂より純度99.9%以上のメタクリル酸メチルを得る。

塔底にはメタクリル酸その他の高沸点物が含まれ、必要に応じて有効成分が回収される。

第一精留塔及び第二精留塔への重合防止剤の添加は、重合防止剤をメタクリル酸メチルに溶解した溶液をタンク18から各々の塔頂もしくは

(3)

特開昭52-36621

は塔頂付近に連続的に供給して行うことができる。

本発明の方式によれば、第一精留塔中間からの水相分離が極めて容易になり、排水による水質汚染などの公害問題も解決できる。また、従来廃棄されていた有効成分が回収利用できるため、メタクリル酸メチルの収率向上も計ることができる。

更に分離した水相の重合率は、従来の水相に比べて著しく低下しているため、分離水の低圧配管の閉塞もなく、安定した長期運転調整が可能となる。

次に実施例で本発明を説明する。

#### 実施例1

塔頂真空度250mmHgの第一精留塔、塔頂真空度90mmHgの第二精留塔を用いて粗メタクリル酸メチルの連続蒸留精製を行った。第一精留塔中間部に設置した水を分離するための傾斜管へ、ハイドロキノンを経過した水を蒸留塔から得られる水と等量に相当する量で供給しつ

として使用して1年間の長期運転を行った。傾斜管内及び分離した水の低圧配管の重合物による閉塞トラブルは皆無であった。

#### 4. 図面の簡単な説明

図面は本発明を実施する場合の装置の配置図の1例を示す。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社  
代理人 弁理士 宮 沢 敏 夫

特開昭52-36621 3)

つ分離した水を採取し、この水をメタクリル酸メチル合成の段に用いる原料水の1部として循環する方法で1年間の長期運転を行った。

この間傾斜管内および分離した水の採取管の重合閉塞トラブルは皆無であった。

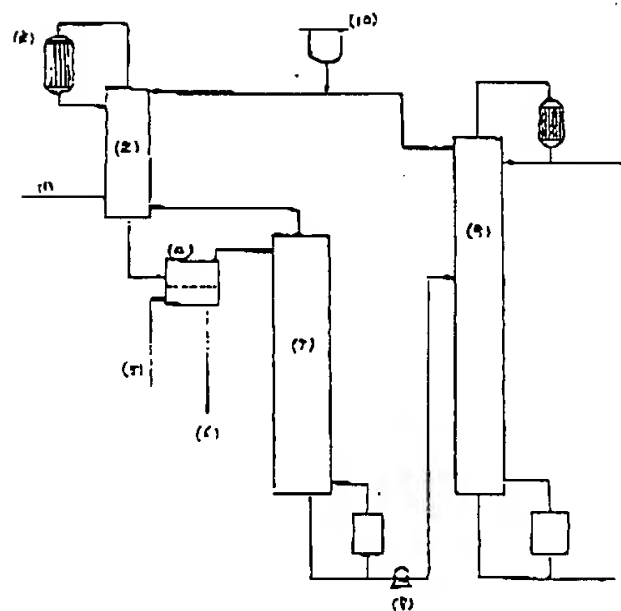
また、分離水中に含まれているメタクリル酸メチル(1~1.5%)及びメタノール(0.3~1.5%)は系外へ廃棄されることなく利用されたため、収率向上が図られた上に有機物汚染废水がなくなり、廃棄が極めて円滑に有利に行われるようになった。

一方、傾斜管へ重合防止剤を含む水を供給せずに運転を行つたところ約15日の連続運転で傾斜管の水相部に白色の重合物が発生し、水相の板状、配管を閉塞し、運転不能となつた。これは傾斜管内で分離した水が長時間高温にさらされていたためである。

#### 実施例2

実施例1と同様にして、但し分離した水相の循環を粗メタクリル酸メチルの洗浄工程の一部

図



(4)

特開昭52-36621

6. 前記以外の発明者

特開昭52-36621(4)

神奈川県横浜市旭区さくら丘9

山本 泰正

神奈川県横浜市金沢区大瀬町 2776-167

多田 節夫

広島県大竹市西条2丁目9-7

菅 茂 雄

広島県広島市白木町大字三由 9883 番地

井上 正 隆

広島県大竹市黒川3丁目2-3

岡田 和也